

2011 Chinese Materials Conference

## A high packing density micro-thermoelectric power generator fabricated by electrochemical MEMS technology

Wei Wang<sup>a\*</sup>, Xialiao<sup>a</sup>, Yanbing Zhu<sup>a</sup>, Han Xu<sup>a</sup>, Huan Li<sup>b</sup><sup>a</sup>*Department of Applied Chemistry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China*<sup>b</sup>*Department of Applied Chemistry, School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China*

### Abstract

A new micro-thermoelectric power generator module with high packing density of film thermoelectric legs has been proposed, in which a larger number of p-type and n-type thin-film thermoelectric legs are electrically connected in series. Based on the new module, two micro-thermoelectric power generators are fabricated by the electrochemical MEMS technology. The two micro-thermoelectric power generators containing 160 film thermocouples are all fabricated with a size of 25mm (length)  $\times$  4mm (width)  $\times$  1mm (thickness), but the size of their thermoelectric legs are different, the size of the thermoelectric legs are 3.6mm (length)  $\times$  0.4mm (width)  $\times$  20 $\mu$ m (thickness) and 3.6mm (length)  $\times$  0.4mm (width)  $\times$  50 $\mu$ m (thickness), respectively. The open circuit voltage  $V_{open}$ -circuit, the maximum output power and the corresponding power density of the two micro-thermoelectric power generators with a constant temperature difference  $\Delta T=20$ K at room temperature is 630mV, 35 $\mu$ W, 357 $\mu$ W/cm<sup>3</sup> and 660mV, 77 $\mu$ W, 770 $\mu$ W/cm<sup>3</sup>, respectively. The result shows that the thickness of the film thermoelectric materials have important influence on the performance of the micro-thermoelectric power generators.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](#).

**Keywords:** micro-thermoelectric power generator; electrochemical MEMS technology; module; manufacture; properties

## 基于电化学 MEMS 技术制备具有高堆积密度微型温差电池

王为<sup>a\*</sup>, 廖夏<sup>a</sup>, 朱艳兵<sup>a</sup>, 许晗<sup>a</sup>, 李桓<sup>b</sup>

\* Corresponding author. Tel.: +86-22-27409483; fax: +86-22-27409483.

E-mail address: [wwangg@tju.edu.cn](mailto:wwangg@tju.edu.cn).

<sup>a</sup> 天津大学化工学院, 天津, 300072<sup>b</sup> 天津大学材料学院, 天津, 300072

## 摘要

提出了一种具有高堆积密度的新型结构微型温差电池, 它由大量相互间以电串联的方式相连接的 n 型和 p 型薄膜温差电腿构成。采用电化学 MEMS 技术制备出了 2 个具有这种新型结构的微型温差电池。这两个微型温差电池的尺寸均为 25mm (长) × 4mm (宽) × 1mm (厚), 其中集成了 160 对温差电腿, 但温差电腿的尺寸不同, 分别为 3.6mm (长) × 0.4mm (宽) × 20μm (厚) 和 3.6mm (长) × 0.4mm (宽) × 50μm (厚)。这两个微型温差电池在室温、20K 温差条件下的开路电压、最大输出功率以及对应的功率密度分别为 630mV、35μW、357μW·cm<sup>-3</sup> 和 660mV、77μW、770μW/cm<sup>3</sup>。这表明, 电池中薄膜温差电材料的厚度对电池性能有着重要影响。

**关键词:** 微型温差电池; 电化学 MEMS 技术; 结构设计; 制造过程; 电池性能

## 1. 引言

类似微机电系统 (MEMS) 甚至芯片系统这样的微型固态装置, 要求与之配套的微型电源具有高电压、低电流特点。基于薄膜温差电材料的微型温差电池 (Micro-thermoelectric power generator, MTEG) 的性能正好顺应了这种高电压低电流的需求, 因而近年引起了广泛关注。

近年, 包括物理气相沉积 (PVD)、化学气相沉积 (CVD)、电化学沉积 (ECD) 等多种技术已被广泛用于研制薄膜温差电材料。在材料研究的基础上, 一些研究者也设计了基于薄膜温差电材料的微型温差电池结构<sup>[1-8]</sup>。按照这类电池结构中温差与薄膜材料的相对方位, 可以将其分为以下两类: 1) 温差沿着薄膜温差电腿的厚度方向建立, 称为垂直结构设计。由于薄膜温差电材料的厚度通常在数微米至几十微米, 在这样的尺度下很难建立起大的温差。因此, 具有垂直结构设计的微型温差电池难以获得高的输出电压; 2) 温差沿着薄膜温差电腿的表面方向建立, 称为水平结构设计。由于薄膜温差电腿的长度通常在毫米尺度, 这中水平结构设计相对于垂直结构设计而言, 有利于建立起更大的温差。因此, 具有水平结构设计的微型温差电池有利于获得高的输出电压。Fleurial 等人<sup>[9]</sup>在 2003 年就提出了一种微型温差电池的垂直结构设计, 并制备出了由 126 个温差电腿 (直径 60μm, 高 20μm) 电串联构成的微型温差电池, 其在室温、强灯光照射下的最大输出功率为 1μW, 对应的功率密度为 40 μW·cm<sup>-2</sup>, 开路电压为 4mV。Weber 等人提出了一种具有卷绕水平结构设计的微型温差电池<sup>[10]</sup>。Whalen 等人<sup>[11]</sup>也提出了一种具有轮毂形温差电腿水平结构设计的微型温差电池结构, 并据此制造出了一个由 22 个轮毂形温差电腿 (厚 215μm, 材质为碲化铋, 30℃时的 ZT = 0.97) 电串联而成的微型温差电池, 在室温、15K 温差下, 其开路电压为 82mV, 最大输出功率为 450μW, 对应功率密度为 104μW·cm<sup>-3</sup>。

本文提出了一种新型水平结构设计的微型温差电池结构<sup>[12]</sup>, 其最大特点是具有高的温差电腿堆积密度。基于这一结构设计, 采用电化学 MEMS 技术制备出了 2 个具有不同温差电腿尺寸的微型温差电池, 并测试了其性能。在此, 介绍相关的研究结果。

## 2. 研究方法

### 2.1. 电沉积溶液的配制

采用 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>、酒石酸、硝酸以及二次蒸馏水配制用于电沉积 p 型温差电材料的溶液, 溶液中 Bi<sup>III</sup>、Te<sup>IV</sup>、Sb<sup>III</sup>、Se<sup>IV</sup> 离子、酒石酸和硝酸的浓度分别为 3mM、6mM、20mM、2mM、0.67M 和 1M。采用 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>、硝酸以及二次蒸馏水配制用于电沉积 n 型温差电材料的溶液, 溶液中 Bi<sup>III</sup>、Te<sup>IV</sup>、Se<sup>IV</sup> 离子和硝酸的浓度

分别为 30mM、20mM、2mM 和 1M。所用试剂均为分析纯。

## 2.2. 电沉积薄膜温差电材料

采用控电位沉积方式电沉积制备 Bi-Sb-Te-Se 温差电薄膜材料。在氮气环境下对电沉积薄膜材料进行热处理，热处理温度为 250℃，保温 2h。

## 2.3. 材料结构及性能表征

采用日本理学 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)对电沉积薄膜的物相进行分析。采用 PHILIPS 公司生产的 XL30 ESEM TMP 型环境扫描电子显微镜(ESEM)对电沉积薄膜的表面形貌进行分析，并用该仪器配套的电子能谱(EDS)对薄膜材料的成分进行分析。

在天津大学研制的薄膜温差电材料塞贝克性能测试系统 (TJU-EC2001) 以及薄膜温差电材料电阻率测试系统 (TJU-EC2002) 上，对电沉积薄膜的室温塞贝克系数及室温电阻率进行测定。在天津大学研制的微型温差电池性能测试系统 (TJU-EC2003) 上，测试电池在室温、20K 温差、不同负载下的输出电压、输出电流和输出功率。

## 3. 微型温差电池结构

本研究室提出的微型温差电池具有层状结构，它是由大量薄膜温差电单元电串联而成。薄膜温差电单元的结构示意于图 1。可以看出，薄膜温差电单元由 p 型温差电腿、n 型温差电腿、导电连接层、绝缘层、左极耳和右极耳构成。绝缘层分为两层，位于底部的绝缘层用于支撑 p 型温差电腿和 n 型温差电腿，位于其上的绝缘层用于构成沉积 p 型温差电腿和 n 型温差电腿的微区。导电连接层用于实现 p 型温差电腿和 n 型温差电腿之间的电串联。

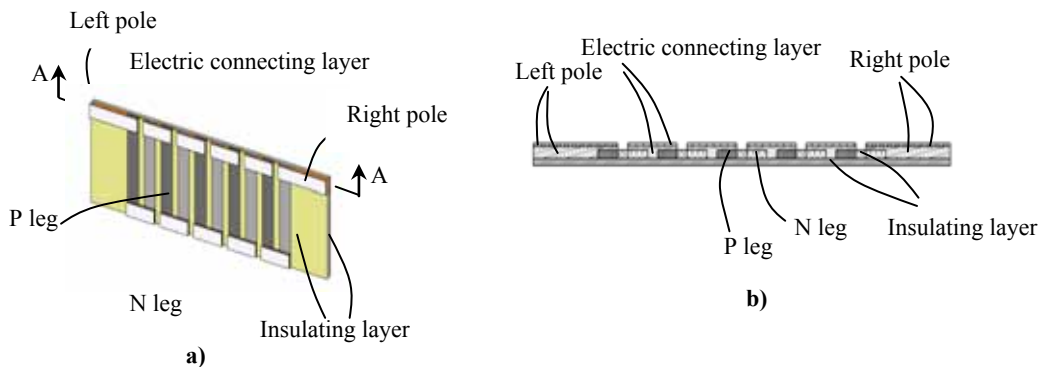


图 1. 薄膜温差电单元的结构示意图。a) 三维立体视图； b) A 剖面视图

Fig. 1. Schematic view of the film-like thermoelectric component. a) Three-dimensional view; b) Cross sectional view along cross section A

为获得高的温差电腿堆积密度，将大量薄膜温差电单元集成化并实现其间的电串联并，其结构示意于图 2。可以看出，大量薄膜温差电单元通过绝缘连接层集成化为一体，具有层状结构。在这一集成化层状结构中，通过极耳连接层将相邻薄膜温差电单元的极耳端面相连，以此实现薄膜温差电单元之间的电串联。这种集成化的多层结构，保证了温差电腿的高堆积密度。由图 2 还可看出，在这种集成化层状结构中，温差沿着薄膜温差电腿的表面建立。

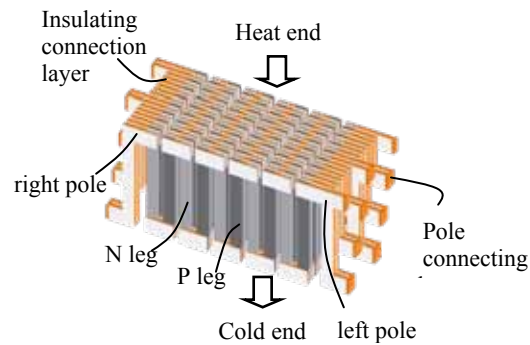


图 2. 大量薄膜温差电单元集成化结构示意图

Fig. 2. Schematic view of the thermoelectric aggregation

在图 2 集成化结构的四周设置外封装层，并连接出电池的正、负输出端后的结构示意图于图 3。可以看出，微型温差电池的正、负输出端通过极耳连接层分别与位于集成化结构两端的极耳相连。根据需要，电池的正、负输出端也可以设置在需要的位置。

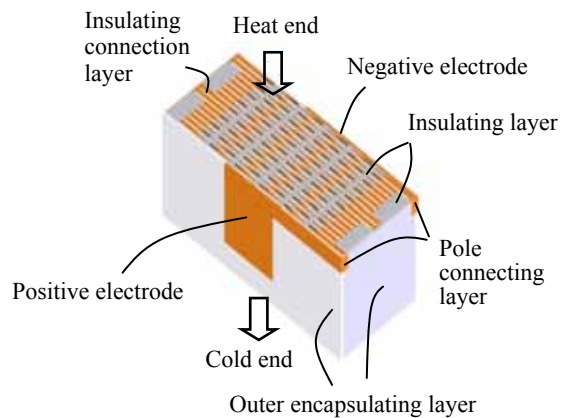


图 3. 部分封装后的集成化结构示意图

Fig. 3. Schematic view of the partly encapsulated thermoelectric aggregation

依次分别在图 3 结构的上部设置导热层、上部导热板，下部设置导热层、下部导热板后，就形成了最终的微型温差电池结构（图 4）。导热层的作用不仅是实现上、下导热板与集成化结构之间的连接，而且能最大限度地保证热量传入集成化结构中。

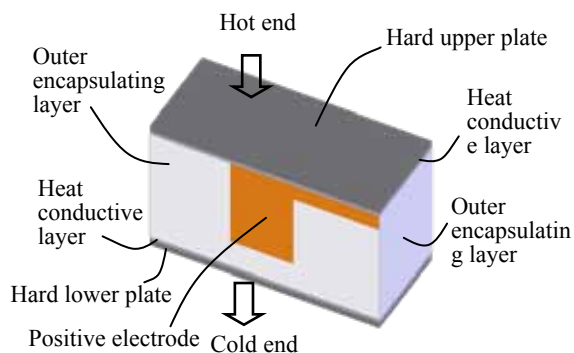


图 4. 微型温差电池外形结构示意图

Fig. 4. Schematic appearance of the proposed MTEG module

归纳起来，本研究室提出的上述微型温差电池结构具有以下特点：1）在很小的体积内，可以实现大量薄膜温差电腿的集成化。这有利于电池获得高的输出电压和输出功率；2）温差沿着薄膜温差电腿的表面建立，这有利于电池两端建立起尽可能大的温差，保证了电池获得高的输出电压和输出功率；3）在集成化结构中，绝缘连接层将所有薄膜温差电腿包裹其中，这对温差电材料起到了很好的保护作用，有利于电池的长寿命。

#### 4. 微型温差电池的制造

##### 4.1. 电沉积薄膜温差电材料

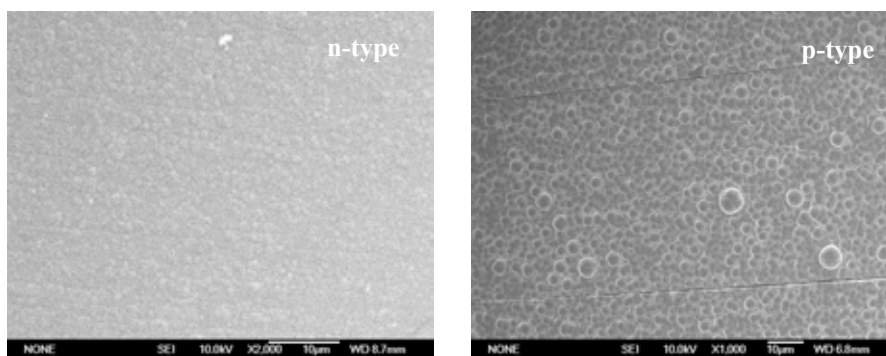


图 5. 电沉积 n 型和 p 型薄膜温差电材料表面的 SEM 照片

Fig. 5. Morphologies of electrodeposited N-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  and P-type  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  films

采用电化学沉积技术, 分别制备出了 n 型和 p 型薄膜温差电材料, 并对其表面形貌进行了 SEM 分析, 结果如图 5 所示。可以看出, 电沉积 n 型薄膜温差电材料和 p 型薄膜温差电材料的表面平整, 这为微型温差电池的制备创造了条件。将电沉积薄膜温差电材料进行退火处理后, 对其进行了 XRD 分析 (图 6、图 7), 结果证明电沉积 p 型和 n 型薄膜材料分别为  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  化合物, 且薄膜材料的晶体结构均出现沿 (015) 晶面的择优取向。测试了经退火处理的 p 型和 n 型薄膜材料的性能, 其室温赛贝克系数分别为  $-125\mu\text{VK}^{-1}$  和  $110\mu\text{VK}^{-1}$ , 电阻率分别为  $1.0 \times 10^{-5}\Omega\text{m}$  和  $1.8 \times 10^{-5}\Omega\text{m}$ 。

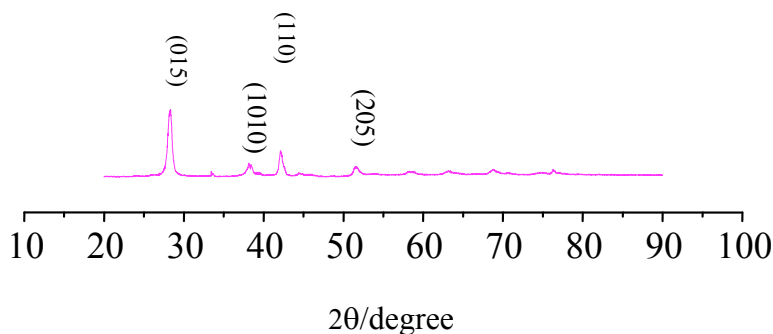


图 6. p 型  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  薄膜温差电材料的 XRD 谱图

Fig. 6. XRD patterns of p-type  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  films

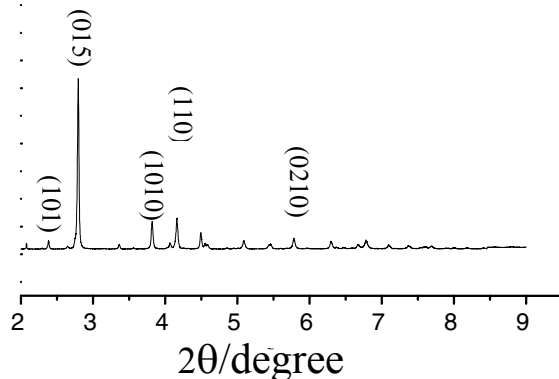


图 7. n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  薄膜温差电材料的 XRD 谱图

Fig. 7. XRD patterns of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  films

#### 4.2. 微型温差电池的制作过程

微型温差电池的制作过程, 首先是制作薄膜温差电单元, 之后将制备的薄膜温差电单元用绝缘连接材料进行集成化, 最后进行外封装。

薄膜温差电单元的制作过程包括: 1) 采用光刻蚀技术, 在导电的金属基体上依次制作出 n 型

微区（用于电沉积 n 型温差电腿）、p 型微区（用于电沉积 p 型温差电腿）和导电层微区（用于连接 n 型和 p 型温差电腿）；2）采用电化学沉积技术，按照微区的制作顺序，先后在制备出 n 型微区后在其内沉积 n 型温差电材料、在制备出 p 型微区后在其内沉积 p 型温差电材料、在制备出导电层微区后在其内沉积金属铜。采用电化学 MEMS 技术制作了二种不同薄膜厚度的薄膜温差电单元，其放大后的照片如图 8 所示。可以看出，该薄膜温差电单元由 20 个 p 型温差电腿和 21 个 n 型温差电腿构成，p 型和 n 型温差电腿的尺寸相同。二种不同薄膜厚度温差电腿的尺寸分别为  $3.6\text{mm}$ （长） $\times 0.4\text{mm}$ （宽） $\times 20\mu\text{m}$ （厚）和  $3.6\text{mm}$ （长） $\times 0.4\text{mm}$ （宽） $\times 50\mu\text{m}$ （厚）。

在金属基体上制备出薄膜温差电单元后，将其进行退火处理以提高温差电材料的性能。之后，采用绝缘连接材料将薄膜温差电单元从金属基体上剥离。在本研究室开发的微型温差电池组装系统上，采用绝缘连接材料将剥离后的薄膜温差电单元依次逐层进行集成化，之后在极耳端面进行导电连接，进而连接出电池的正、负输出端并对其进行外封装。图 9 为制备出的微型温差电池的形貌照片。可以看出，微型温差电池由 8 层薄膜温差电单元集成化而成（图 9 b），其中集成了 160 对温差电腿。若不计算外封装材料所占的体积，薄膜温差电单元集成体的体积为  $25\text{mm}$ （长） $\times 4\text{mm}$ （宽） $\times 1\text{mm}$ （厚）。

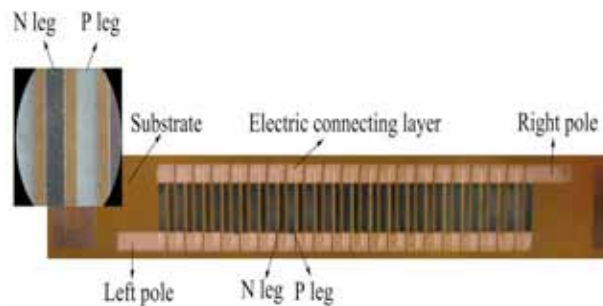
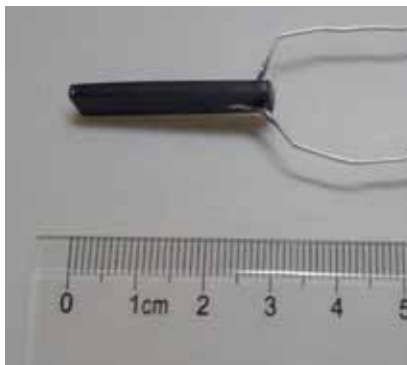
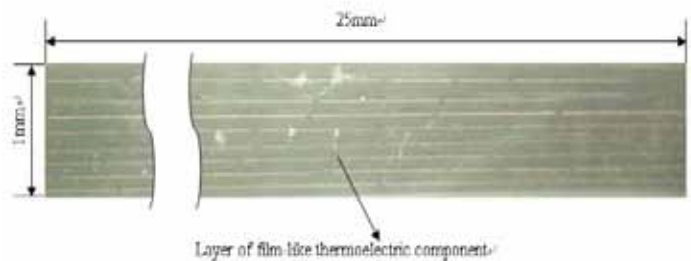


图 8. 采用电化学 MEMS 技术制备的薄膜温差电单元放大后的照片

Fig. 8. Photo of the film-like thermoelectric component



a)



b)

图 9. 微型温差电池的外观 a) 及断面 b) 形貌照片

Fig. 9. Photos of the MTEG composed of eight film-like thermoelectric components a) and its cross-section b).

## 5. 微型温差电池的性能

制备了二个电池尺寸相同，但温差电腿厚度不同的微型温差电池，并测试了其在室温、温差为 20K 下的性能，结果示于图 10。图 10 a) 性能电池的温差电腿尺寸为  $3.6\text{mm}$  (长)  $\times 0.4\text{mm}$  (宽)  $\times 20\mu\text{m}$  (厚)，图 10 b) 性能电池的温差电腿尺寸为  $3.6\text{mm}$  (长)  $\times 0.4\text{mm}$  (宽)  $\times 50\mu\text{m}$  (厚)。可以看出，随着外加负载电阻的增大，输出电流降低，而输出电压增加。这两个微型温差电池的开路电压、最大输出功率以及对应的功率密度分别为  $630\text{mV}$ 、 $35\mu\text{W}$ 、 $357\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-3}$  和  $660\text{mV}$ 、 $77\mu\text{W}$ 、 $770\mu\text{W}/\text{cm}^3$ 。上述结果表明，电池中薄膜温差电材料的厚度对电池性能有着重要影响。

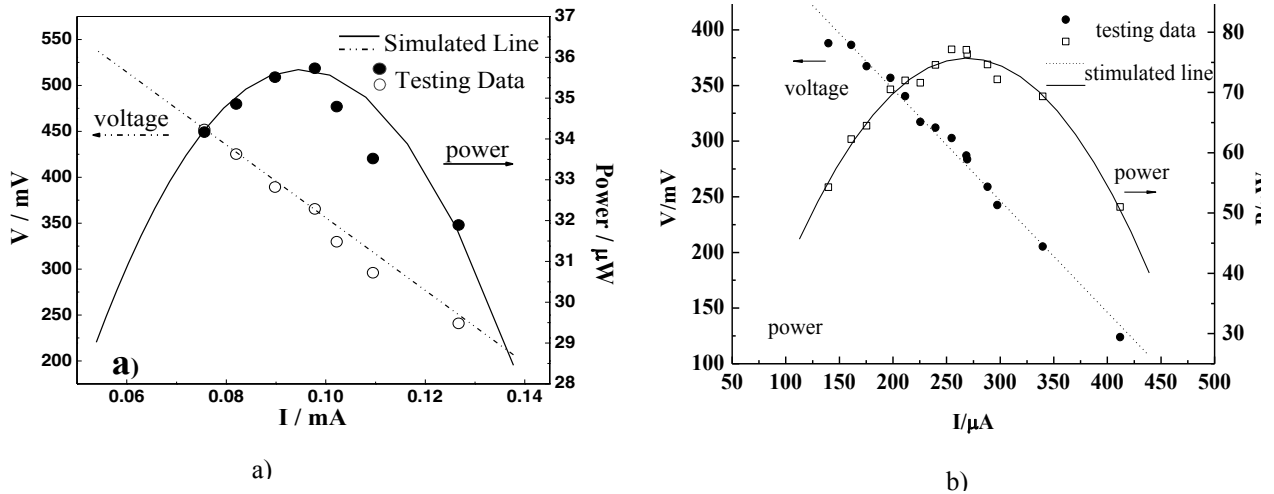


图 10. 微型温差电池输出电压、输出功率与电流密度的关系，室温，温差 20K

Fig. 10. Relationship of output voltage , output power and current density at room temperature with a constant temperature difference  $\Delta T=20\text{K}$ .

## 6. 结论

提出了一种基于薄膜温差电材料的微型温差电池结构。这种新型微型温差电池结构具有以下特点：1) 在很小的体积内，可以实现大量薄膜温差电腿的集成化。这有利于电池获得高的输出电压和输出功率；2) 温差沿着薄膜温差电腿的表面建立，这有利于电池两端建立起尽可能大的温差，保证了电池获得高的输出电压和输出功率；3) 在集成化结构中，绝缘连接层将所有薄膜温差电腿包裹其中，这对温差电材料起到了很好的保护作用，有利于电池的长寿命。

基于所提出的微型温差电池结构，采用电化学 MEMS 技术制备出了二个电池尺寸相同 ( $25\text{mm}$  (长)  $\times 4\text{mm}$  (宽)  $\times 1\text{mm}$  (厚))，但温差电腿厚度不同的微型温差电池，并测试了其在室温、温差为 20K 下的性能。温差电腿尺寸分别为  $3.6\text{mm}$  (长)  $\times 0.4\text{mm}$  (宽)  $\times 20\mu\text{m}$  (厚) 和  $3.6\text{mm}$  (长)  $\times 0.4\text{mm}$  (宽)  $\times 50\mu\text{m}$  (厚) 的两个微型温差电池的开路电压、最大输出功率以及对应的功率密度分别为  $630\text{mV}$ 、 $35\mu\text{W}$ 、 $357\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-3}$  和  $660\text{mV}$ 、 $77\mu\text{W}$ 、 $770\mu\text{W}/\text{cm}^3$ 。上述结果表明，电池中薄膜温差电材料的厚度对电池性能有着重要影响。



## 致谢:

本项目得到了科技部国际合作项目(2009DFA62700)和教育部博士点基金(200800560002)的资助, 在此表示感谢。

## 参考文献

- [1] Tittes K, Bund A, Plieth W, Bentien A, Paschen S, Plötner M, et al. *J. Solid. State. Electr* 2003;**7**:714-723.
- [2] Takashiri M, Shirakawa T, Miyazaki K, Tsukamoto H, *Actuat Sensor. A-Phys* 2007;**138**:329-334.
- [3] Yadav A, Pipe KP, Shtein M, Power J. *Sources* 2008;**175**: 909-913.
- [4] Whalen SA, Apblett CA, Aselage TL, Power J. *Sources* 2008;**180**:657-663.
- [5] Glatz W, Muntwyler S, Hierold C, *Sensor. Actuat. A-Phys* 2006;**132**:337-345.
- [6] Snyder GJ, Lim JR., Huang CK, Fleurial JP, *Nat Mater* 2003;**2**:528-531.
- [7] Bu LX, Wang W, Wang H, *Appl. Surf. Sci.* 2007;**253**:3360-3365.
- [8] Li FH, Wang W, *Appl. Surf. Sci.* 2009;**255**:4225-4231.
- [9] Jeffrey Snyder G, Lim James R., Huang C, Fleurial J. *Nature* 2003;**2**:528-531
- [10] Weber J, Potje-Kamloth K, Haase F, Detemple P, Olklein FV, Doll T, *Sensor. Actuat. A-Phys* 2006;**132**:325-330.
- [11] Whalen SA, Apblett CA, Aselage TL, Power J. *Sources* 2008; **180**:657-663